

УДК 676.017.272

ПРИМЕНЕНИЕ ИК НПВО СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКНА В АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЕ БУМАГИ

© **М.М. Лысаченкова***, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин

*Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия,
m.lisachenkova@narfu.ru*

Показана возможность использования ИК НПВО спектроскопии в качестве неразрушающего метода контроля структуры и физико-механических свойств бумаги. С применением неразрушающих ультразвуковых, спектроскопических, а также разрушающих механических методов получены сравнительные данные о степени анизотропии структуры бумаги, вычисленной через отношение характеристик в машинном и поперечном направлении (MD/CD). В эксперименте использованы лабораторные анизотропные образцы бумаги, полученные при использовании динамического листоотливного аппарата, степень анизотропии по $TSI_{MD/CD}$ составила от 2.4 до 3.9. Доказана тесная взаимосвязь коэффициента амплитуды A гармоник, описывающих зависимость D_{933}/D_{489} , от угла поворота образца относительно оптической оси спектрометра, с характеристиками степени анизотропии, измеренными традиционными методами. Установлено, что все методы показывают однонаправленное изменение степени анизотропии, но ее относительная величина зависит от метода и вида характеристики. Полученные зависимости позволяют прогнозировать степень анизотропии бумаги по упругим и прочностным свойствам по результатам обработки ИК-спектров образцов. Применение метода ИК может быть актуально в случаях, когда размер образца ограничен, и возможно использовать для исследования только неразрушающий метод.

Ключевые слова: бумага, структура, ИК-спектр, анизотропия, свойства, ориентации волокна.

Для цитирования: Лысаченкова М.М., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Применение ИК НПВО спектроскопии для измерения степени ориентации волокна в анизотропной структуре бумаги // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 371–382. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215222>.

Введение

Используемая в настоящее время в целлюлозно-бумажной промышленности многостадийная технология бумаги и картона, обязательным компонентом которой являются процессы фибрилляции, фильтрации и фракционного распределения волокон с различной природой и морфологическими особенностями, приводит к формированию анизотропной макроструктуры этих материалов [1]. Прочность волокнистой структуры бумаги формируется за счет водородных связей, возникающих между механически обработанными и подготовленными растительными волокнами, формирующими волокнистую сетку в процессе отлива бумаги на сеточном столе бумагоделательной машины из разбавленной волокнистой суспензии путем фильтрации на движущейся сетке. При этом волокна ориентируются преимущественно в направлении движения сетки БДМ [2]. Деформационные и прочностные свойства бумаги определяются, главным образом, прочностью и жесткостью межволоконных и межмолекулярных водородных связей [3]. Внутри- и межмолекулярные связи в технической целлюлозе определяют собственную прочность волокон. При размоле растительных волокон на стадии массоподготовки регулируется интенсивность межволоконных водородных связей. Регулирование степени ориентации волокон в структуре бумаги при отливе приводит к изменению соотношения вклада межволоконных и межмолекулярных водородных связей в прочность образца, что определяет степень анизотропии бумаги, выражающуюся в разнице величин прочностных и деформационных характеристик, измеренных в машинном и поперечном направлении [4].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Известно, что целлюлозные растительные волокна, формирующие анизотропную структуру бумаги, сами являются объектами со сложной многоуровневой организацией [5]. Клеточная стенка сформирована из ориентированных целлюлозных микрофибрилл, основным компонентом которых является целлюлоза, которая представляет собой полиморфный полуупорядоченный растительный полимер с линейными макромолекулами [6]. Для исследования таких объектов перспективным является применение НПВО ИК-спектроскопии, которая позволяет оценивать энергию связей и долевое соотношение связей различных энергий, имеющихся в целлюлозном образце и формируемых в процессе биосинтеза целлюлозы и последовательности технологических обработок волокна при получении технической целлюлозы и изготовления бумаги. Результатом таких воздействий является изменение интенсивности и ширины полос поглощения спектра, а также изменение их положения [7].

В условиях постоянного углубления научных и прикладных исследований объектов целлюлозно-бумажной промышленности ИК-спектроскопия становится широко распространенным методом для оценки состава и свойств целлюлозно-бумажных материалов волокнистого происхождения [8]. Этот метод был признан достаточно эффективным, так как для проведения анализа требуется небольшое количество материала и относительно небольшое время проведения исследования.

Основная область применения ИК-спектроскопии – это определение химического состава различных веществ [8, 9], и целлюлозосодержащие материалы растительного происхождения не являются исключением. Методами ИК-спектроскопии проводятся сравнительные анализы структуры травяных целлюлоз (из льна, мискантуса, рапса и камыша) с хлопковой и древесной [10, 11]. Например, авторы работы [12] установили, что по химическому строению и структуре травяная целлюлоза, полученная методом термомеханической активации, практически идентична хлопковой. Измерение содержания целлюлозы и выхода крафт-целлюлозы можно произвести с помощью ИК-спектроскопии [13]. Также данный метод подходит для определения содержания количества лигнина, экстрактивных веществ и количества целлюлозы в древесном сырье [14, 15].

ИК-спектроскопия – один из новейших методов физических исследований пищевых продуктов. Измерение интенсивности полос спектра позволяет проводить количественный анализ, изучать химические равновесия и кинетику химических реакций, следить за ходом технологических процессов [16].

Инфракрасный спектр отражает даже незначительные изменения в структуре вещества, имеющего уникальную комбинацию колебаний атомов, поэтому данный метод успешно используется для идентификации материалов, а также для сравнения свойств исследуемых образцов. Кроме того, интенсивность пиков в спектре соответствует количеству присутствующего вещества, а следовательно, сравнивая интенсивность ИК-спектров, можно оценивать количественное соотношение анализируемых веществ [17].

Поверхность целлюлозно-бумажных материалов характеризуется специфически дискретным расположением целлюлозных волокон, которые преимущественно ориентированы в машинном направлении, и является оптически неоднородной системой (рис. 1) [18]. Основным препятствием для качественного и количественного спектроскопического анализа является значительное светорассеяние целлюлозных материалов, не поддающееся в ряде случаев однозначному количественному измерению. Также на эффективность анализа влияют потери за счет отражения грубой поверхностью волокон, поэтому целесообразно получение усредненной характеристики структуры волокон [8, 19].

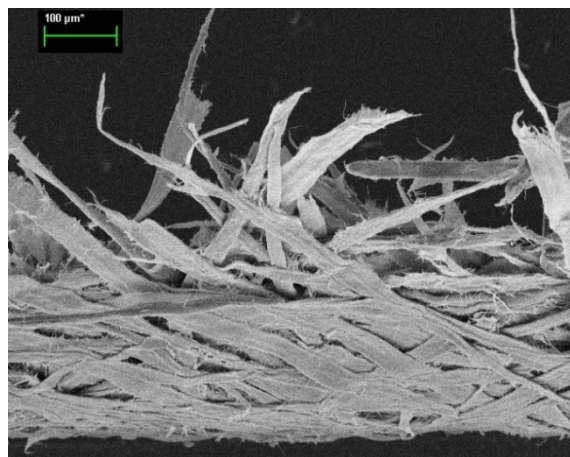


Рис. 1. SEM-фотографии поверхности бумаги (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP) [18]

В работах [20–23] с помощью Фурье ИК-спектроскопии проводили изучение состава и степени деградации исторических бумаг и лабораторных образцов. В данном случае решающим преимуществом является то, что данный метод анализа исторических бумаг является неразрушающим, бесконтактным и быстрым.

ИК-спектроскопия нашла применение для анализа протекания сульфитной варки. На разных этапах технологического процесса определяли остаточное содержание лигнина в варочном растворе и определяли число Каппа [24]. В данной работе автор предлагает механизм прогнозирования протекания варочного процесса при построении модели для расчета числа Каппа.

ИК-НПВО-спектроскопия, как важная вспомогательная технология ИК-спектроскопии, находит применение в процессе анализа и исследования структуры поверхности целлюлозно-бумажных объектов. Метод основан на физических явлениях, которые возникают при отражении света на границе раздела двух сред с разной оптической плотностью. Когда свет, проходя через среду с относительно высоким показателем преломления (кристалл НПВО) падает на границу раздела со средой с меньшим показателем преломления (образец) под углом падения больше критического (предельный угол полного отражения), то излучение от этой граничной поверхности отражается почти полностью. Однако даже при полном отражении излучение проникает в граничащую с кристаллом среду (образец) на небольшую глубину [25]. Интенсивность полос в ИК-НПВО-спектроскопии зависит от поглощающих свойств самого образца, количества отражений света от поверхности образца и глубины проникновения в образец. После одного ослабленного полного отражения глубина проникновения света в образец ограничена. В современных приборах ИК-НПВО-спектроскопии обычно используется метод увеличения количества полных отражений для расширения полосы поглощения, которая представляет собой многократно ослабленное полное отражение. Спектр ИК-НПВО-спектроскопии имеет характеристики и форму, аналогичные спектру поглощения пропускания, что позволяет легко сравнивать его со спектром пропускания [26]. Кроме того, технология ИК-НПВО-спектроскопии также имеет некоторые преимущества: это метод неразрушающего анализа; отсутствие особых требований к размеру и форме образца; возможно измерения образцов, содержащих влагу; простота в эксплуатации и высокая степень автоматизации.

Благодаря постоянному развитию современных технологий ИК-НПВО-спектроскопии, анализ поверхности целлюлозно-бумажных объектов стал активно внедряться для контроля варки целлюлозы. Карагају [27] использовал ИК-НПВО-спектроскопию и технологию микроскопии для определения химического состава пшеничной и кукурузной соломы после предварительной гидролизной обработки сырья горячей водой и сортирования суспензии. Результаты показали, что оба метода предварительной обработки могут быть эффективными. В работе [28] авторы использовали ИК-НПВО-спектроскопию и химическое титрование для мониторинга поверхностного заряда небеленых волокон крафт-целлюлозы и пришли к выводу, что в процессе варки крафт-целлюлозы, наряду с растворением лигнина и других разложившихся веществ, ионизируемые группы на поверхности волокна также разрушаются и удаляются, и при этом на поверхности волокон целлюлозы будут образовываться новые ионизируемые группы, причем это явление не имеет ничего общего с содержанием лигнина в делигнифицируемом сырье.

Zhang с соавторами [29] при исследовании влияния липазы *Candidacylindracea* на предварительную обработку пшеничной соломы использовали ИК-НПВО-спектроскопию и обнаружили, что липаза может эффективно удалять гидрофобные липофильные экстракты и часть кремния с поверхности сырья (пшеничной соломы), одновременно увеличивая количество гидроксильных групп на поверхности сырья. Klash [30] использовал ИК-НПВО-спектроскопию в сочетании с атомно-силовой микроскопией (АСМ) для характеристики распределения функциональных групп в древесине или целлюлозе. Результаты показали, что этот метод может идентифицировать целлюлозу и лигнин на поверхности волокон древесины или целлюлозно-бумажных объектов и может использоваться как средство оценки степени удаления лигнина в процессе варки целлюлозы. Moigne [28] использовал ИК-НПВО-спектроскопию для измерения изменений кристалличности целлюлозы до и после ферментативной обработки в реакции ферментативного отслаивания сульфитной целлюлозы. Результаты показали, что ИК-НПВО-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ (XRD) позволяют определить степень кристалличности целлюлозы. Полученные результаты линейно коррелируют, подтверждая, что ИК-НПВО-спектроскопия может использоваться для анализа и определения кристалличности технической целлюлозы.

ИК-Фурье-спектроскопия была использована для решения задачи определения относительного содержания волокон осины и березы в целлюлозных полуфабрикатах [31].

При изучении структуры полимерных материалов метод НПВО дополняет спектроскопию пропускания при изучении образцов, обладающих дихроизмом, поскольку он позволяет определить коэффициенты поглощения для всех трех пространственных координат и дает информацию об ориентации молекул в поверхностном слое, независимо от их ориентации в глубоко лежащих слоях. При исследовании процесса молекулярной ориентации в одноосно растянутой пленке полипропилена было обнаружено, что в пределах ошибки опыта ориентация молекул в поверхностном слое согласуется с ориентацией основной массы образца и что коэффициенты поглощения радиально симметричны по отношению к направлению растяжения пленки [26].

Таким образом, ИК-спектроскопия находит очень широкое применение для анализа состава растительных материалов. Использование ее модификации в НПВО-технологии расширяет ее возможности для исследования волокнистых целлюлозных материалов, однако для анализа структуры бумаги, как волокнистой системы, обладающей анизотропией и неоднородностью структуры, сведений в литературе приводится недостаточно.

Цель настоящей работы – определение особенностей применения ИК НПВО спектроскопии для оценки степени ориентации волокна в анизотропной структуре бумаги.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований использованы лабораторные анизотропные образцы упаковочной влагопрочной бумаги массой 60 г/м². Состав по волокну: 50% хвойной и 50% лиственной беленой сульфатной целлюлозы, со степенью помола 40 °ШР. Композиция включала набор химикатов, обеспечивающих потребительские свойства влагопрочной бумаги – гидрофобизирующие, связующие добавки, смола влагопрочности, оптический отбеливатель.

Изготовление анизотропных отливок бумаги осуществлялось на динамическом листоотливном аппарате (ДЛОА) TechPar-SAS (Франция), который включает динамическое формующее устройство, пресс с регулируемой нагрузкой и устройство контактной сушки с регулируемой температурой [32]. Регулирование степени анизотропии макроструктуры бумажных образцов осуществлялось за счет варьирования параметров процесса формования: окружной скорости движения формующей сетки; давления нагнетания волокнистой массы на сетку через форсунку путем изменения оборотов насоса, подающего массу на сетку. Использована напускная форсунка типоразмера 2510, имеющая отверстие, размерами (2.0×1.8) мм. Условия отлива представлены в таблице 1.

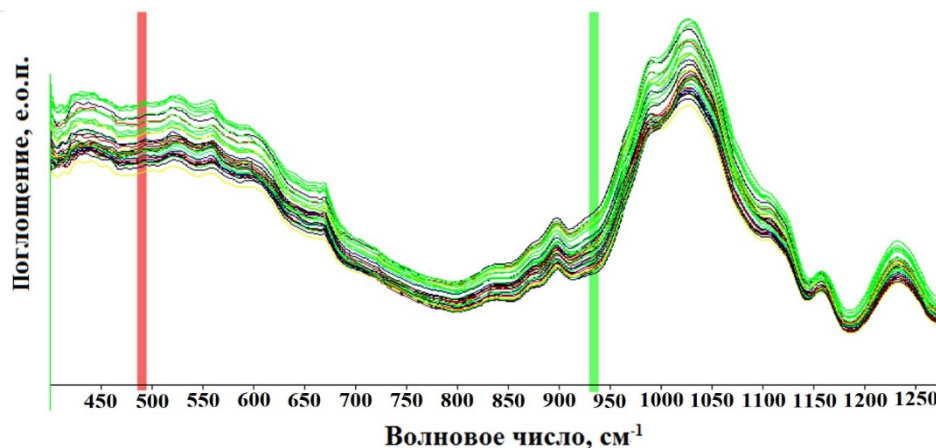
ИК-спектры образцов снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия), приставка НПВО GladiATR (Pike Tech., США), материал кристалла НПВО – искусственный алмаз. Условия: строгая поляризация ИК-излучения, диапазон записи спектров 4000–400 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, количество параллельных сканирований образца – 128. Прибор работает в связке с ПК для управления процедурой измерения и генерирования отчетов с использованием соответствующего программного обеспечения OPUS. При проведении измерений в качестве тестового объекта использованы полосы шириной 15 мм, вырезанные из лабораторных отливок в продольном направлении.

При первом измерении анализируемая полоска бумаги размещается так, что продольная ось образца совпадает с оптической осью спектрометра. Затем образец поворачивается на угол 20°, центр оси вращения совпадает с датчиком и производится запись нового спектра. Серия спектров получена при вращении образца вокруг оптической оси спектрометра на угол 0–360°, с шагом 20°. Пример изменений в ИК-спектрах при повороте образца на угол α представлен на рисунке 2.

Для обработки спектров использовали программное обеспечение, позволяющее проанализировать изменения в спектре и построить зависимости отношения интенсивности поглощения полос различных функциональных групп от условий проведения анализа [33]. В предыдущих исследованиях [34, 35] было установлено, что наибольшую чувствительность к углу поворота образца имела полоса при волновом числе 933 см⁻¹ – деформационные колебания С-О связи пиранозного кольца (зеленая полоса на рисунке 2), а наименьшую – 489 см⁻¹ внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп (красная полоса на рисунке 2).

Таблица 1. Параметры ДЛОА для моделирования структуры лабораторных отливок бумаги

Фактор	Регулируемый параметр	Величина параметра для режима				
		R1	R2	R3	R4	R5
Скорость сетки	Окружная скорость формирующей сетки ДЛОА, v , м/мин	1350	1350	900	900	1400
Скорость струи (давление струи)	Обороты насоса, подающего массу на сетку, p , об/мин	300	500	1400	900	800

Рис. 2. Изменение ИК-спектра при повороте образца R1 на угол α

В качестве количественной характеристики наблюдаемых изменений было принято отношение этих оптических плотностей. Полученные результаты показали, что в спектрах происходили изменения, имеющие периодический характер (рис. 3), где приведены примеры исследованных образцов с максимальной (R2) и минимальной (R4) степенью анизотропии по показателю $TSI_{MD/CD}$, определенном ультразвуковым методом.

Наблюдаемые зависимости были описаны гармониками вида:

$$Y = A \sin(Bx + \phi) + C, \quad (1)$$

где A – амплитуда; B – частота, $B = 2$; C – смещение по Y ; ϕ – фаза.

Аппроксимация полученных зависимостей была выполнена в MS Excel. Определение коэффициентов A , C , ϕ производилось по критерию минимума квадратов отклонений экспериментальных и расчетных значений с использованием пакета оптимизации «Поиск решения». Примеры результатов аппроксимации для образцов с минимальной и максимальной степенью анизотропии представлены на рисунке 4.

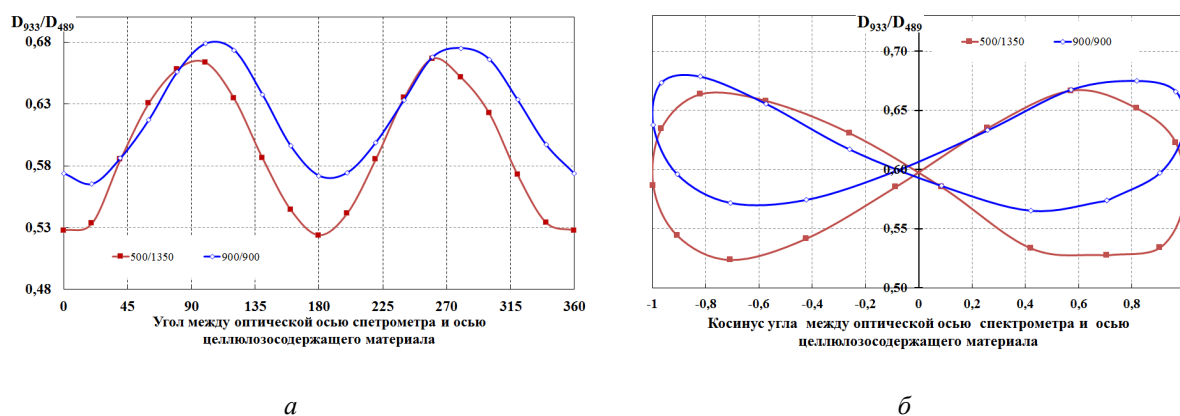


Рис. 3. Зависимость D_{933}/D_{489} от угла между оптической осью спектрометра и продольной осью образцов с максимальной (R2) и минимальной (R4) степенью анизотропии: a – от величины угла α ; b – от косинуса угла α

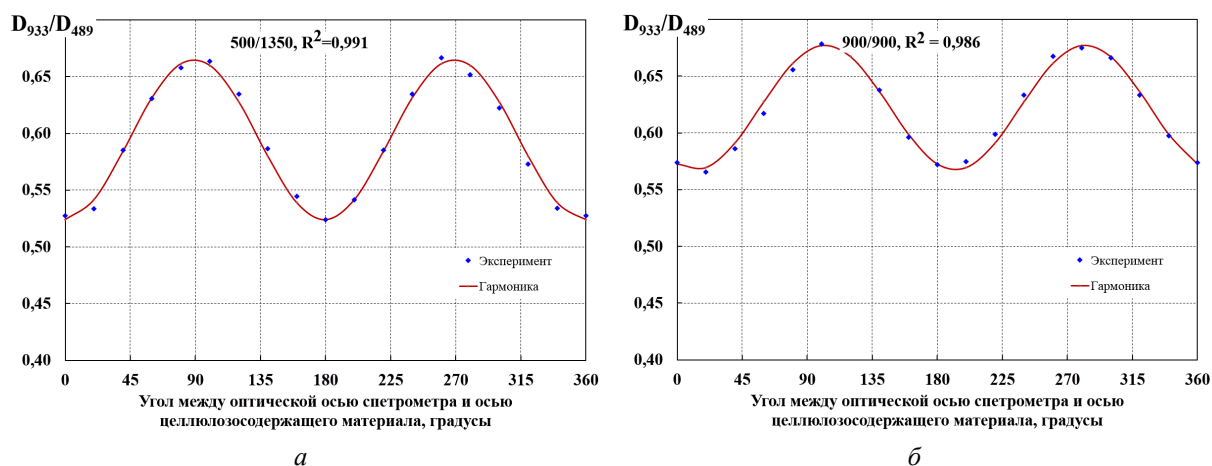


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных гармоникой на примере образцов: а – R2; б – R4

Ультразвуковым методом на приборе L&W TSO Tester выполнены измерения индекса жесткости при растяжении TSI , кН·м/г [36]. Испытания на растяжение в продольном (MD) и поперечном (CD) направлениях для исследованных образцов бумаги проведены на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину TC 101-0.5 (Иваново) и ПК согласно ISO 1924-3. При испытаниях на растяжение образцов шириной 15 мм расстояние между зажимами составляло 100 мм, скорость растяжения – 50 мм/мин. Математическую обработку индикаторных диаграмм нагрузка-удлинение проводили по методике [37] с использованием программного обеспечения [38]. Определены: разрывная длина, L , м, как характеристика прочности, начальный модуль упругости E_1 , как характеристика упругости, и модуль упругости в области предразрушения, E_2 , МПа, для оценки поведения материала в зоне предразрушения. В качестве характеристики степени анизотропии использовано отношение величин в направлениях MD и CD $Y_{MD/CD}$.

Обсуждение результатов

Одной из главных характерных черт бумаги – это анизотропный характер ее волокнистой структуры, что связано с преимущественной ориентацией волокна при формировании бумажного полотна из разбавленной волокнистой суспензии на движущейся сетке. В результате свойства бумаги в машинном и поперечном направлениях различаются. Анизотропия бумаги может влиять на ее прочность, упругость, деформационные свойства и другие характеристики. Увеличение величины характеристик бумаги в машинном направлении часто приводит к снижению их значений в поперечном машинном направлении. Поэтому в нормативных документах, регламентирующих качество бумаги, обязательно указывается, в каком направлении, машинном или поперечном, необходимо производить измерения. И в основном регламентируется величина по наименьшему значению.

Применение динамического листоотливного аппарата позволяет получить лабораторные образцы бумаги с различной степенью анизотропии при изменении условий отлива (табл. 1). Результаты определения прочностных и деформационных свойств бумаги при испытании на растяжение представлены в таблице 2. Все образцы обладают анизотропией, но ее величина зависит не только от условий отлива, но и от вида характеристики.

Традиционно степень анизотропии бумаги и картона в последнее время оценивают ультразвуковым методом на TSO-тестере [36]. В нашем эксперименте за счет варьирования условий отлива удалось получить образцы с $TSI_{MD/CD}$ от 2.4 до 3.9. При этом для образцов R1 и R2 значения $TSI_{MD/CD}$ близки между собой и существенно выше, чем у остальных образцов. Результаты показывают, что увеличение степени анизотропии структуры бумаги привело к росту характеристик жесткости и прочности образцов, вырезанных в направлении MD (угол 0°), а в направлении CD (угол 90°) – к снижению этих показателей.

Из деформационных и прочностных свойств, измеренных при испытании на растяжение, минимальную анизотропию демонстрирует характеристика начальный модуль упругости – $E_{1 MD/CD}$ составляет 2.7–4.6. Разрывная длина, как характеристика прочности, измеряемая в момент разрушения образца, имеет большую величину степени анизотропии, чем упругие свойства – $L_{MD/CD}$ составляет 2.8–5.5. Максимальная

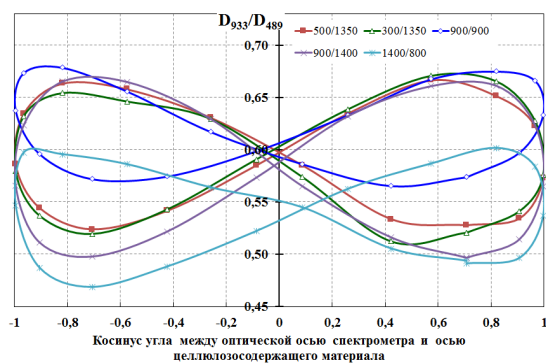
степень анизотропии проявляется для деформационных свойств в области предразрушения модуль $E_{2\text{ MD/CD}}$ – 5.7–25.8. То есть ориентация волокна имеет ключевое значение при больших деформациях образцов.

У полосок бумаги, подготовленных для проведения испытаний на растяжение, были определены параметры структуры с использованием ИК-НПВО спектроскопии, которые, по нашему мнению, позволяют также оценить степень анизотропии (параметр A) и направление преимущественной ориентации волокна по отношению к направлению MD (параметр φ). Для каждого исследованного образца бумаги (R1–R5) проведены по три параллельных измерения и приняты результаты, наиболее близкие к среднему значению. Изменение отношения интенсивности спектральных полос D_{933}/D_{489} при увеличении угла между оптической осью спектрометра и продольной осью образца обнаружено для всех исследованных материалов (рис. 5).

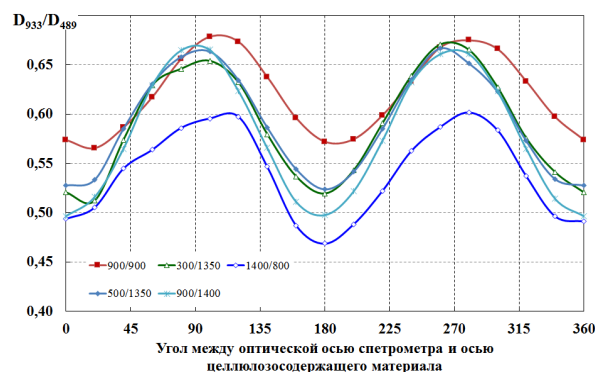
Количественные характеристики представлены в таблице 3. Варьирование параметров отлива привело к изменению параметра A в диапазоне от 0.053 до 0.076. Величина коэффициента A аппроксимирующей гармоники, которая используется для количественной оценки степени анизотропии образца, у образцов, изготовленных по режимам R1 и R2, существенно выше, чем у остальных, а у образца R4 – минимальной. Это соответствует данным, которые были получены ультразвуковым методом и при испытании на растяжение.

Таблица 2. Деформационные и прочностные свойства лабораторных образцов бумаги

Характеристика	Направление	Режим отлива				
		R1	R2	R3	R4	R5
Жесткость при растяжении, TSI , кН·м/г	MD (0°)	17.64	18.41	15.65	15.37	15.95
	CD (90°)	4.57	4.74	4.72	6.42	5.97
	MD/CD	3.86	3.89	3.32	2.39	2.67
Разрывная длина, L , м	MD	15200	15300	10200	13200	16500
	CD	2800	3100	3000	4800	5100
	MD/CD	5.48	4.91	3.39	2.75	3.26
Начальный модуль упругости, E_1 , МПа	MD	7000	7640	5640	6620	6220
	CD	1510	1920	1420	2090	2310
	MD/CD	4.60	3.98	3.97	3.17	2.69
Модуль упругости в области предразрушения, E_2 , МПа	MD	1550	1740	1280	2250	1310
	CD	60	100	90	220	230
	MD/CD	25.83	17.40	14.22	10.23	5.70



а



б

Рис. 5. Зависимость отношения интенсивности спектральных полос D_{933}/D_{489} от угла между оптической осью спектрометра и продольной осью образцов R1–R5

Таблица 3. Спектроскопические параметры исследованных анизотропных образцов

Образец	A	$ \varphi $	C	R^2
R1	0.0757	0.1	0.5811	0.979
R2	0.0739	5.0	0.5955	0.988
R3	0.0699	5.1	0.5857	0.961
R4	0.0533	17.6	0.6129	0.986
R5	0.0618	7.7	0.5491	0.940

Абсолютное значение параметра φ не превышает 8° , за исключением случая с низкой величиной параметра A . Величина достоверности аппроксимации R^2 выше для образцов с большей анизотропией, для них экспериментальные точки лучше ложатся на синусоиду. Следовательно, надежность определения будет выше у образцов с большей анизотропией. Во всех случаях величина достоверности аппроксимации R^2 составила величину 0.94–0.99, что свидетельствует об адекватности полученных зависимостей.

Таким образом, у образцов бумаги, полученных при различных условиях отлива, обнаружена не только разная степень анизотропии по деформационным и прочностным показателям, но и по спектроскопическим параметрам. При этом максимальные и минимальные значения параметра A соответствуют максимальной и минимальной анизотропии по механическим показателям. Для количественной оценки степени наблюдаемых закономерностей были рассчитаны коэффициенты парной корреляции между характеристиками степени анизотропии материала. Корреляционная матрица представлена в таблице 4. Все коэффициенты парной корреляции имеют высокие значения, подтверждающие связь между не только между степенью анизотропии, измеренной различными методами, но и между спектроскопическим параметром A и степенью анизотропии бумаги по механическим показателям. Максимальная корреляция обнаружена между A и $TSI_{MD/CD}$, $r = 0.973$. Отметим также тесную корреляцию между параметрами A и $|\varphi|$, $r = -0.946$, что говорит о большей ориентации волокон в образце при увеличении степени анизотропии.

Результаты показывают, что по величине параметра A можно судить о степени анизотропии деформационных и прочностных характеристиках образцов. Корреляционные поля и построенные линии тренда, позволяющие визуально подтвердить установленные закономерности, представлены на рисунке 6. Полученные зависимости позволяют прогнозировать степень анизотропии бумаги по упругим и прочностным свойствам по результатам обработки ИК-спектров образцов.

Таблица 4. Корреляционная матрица параметров степени анизотропии, измеренных разными методами

Отношение характеристик MD/CD	A	$ \varphi $	$TSI_{MD/CD}$
$L_{MD/CD}$	0.883	-0.807	0.927
$E_{1 MD/CD}$	0.823	-0.702	0.870
$E_{2 MD/CD}$	0.782	-0.682	0.844
A	1	-0.946	0.973
$ \varphi $	-0.946	1	-0.856
$TSI_{MD/CD}$	0.973	-0.856	1

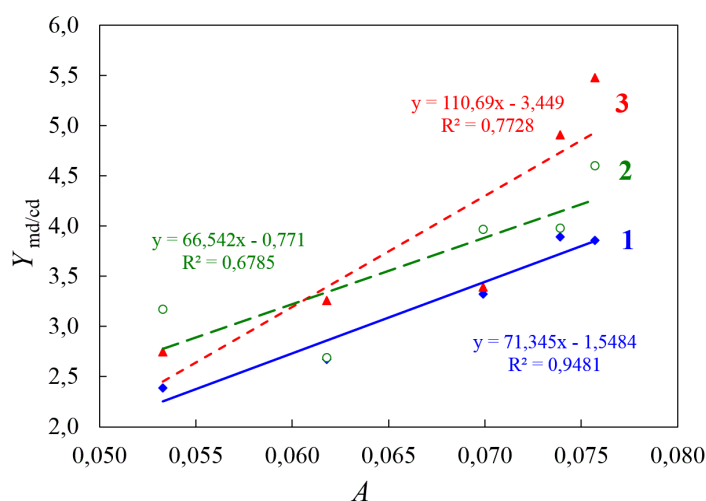


Рис. 6. Корреляционные зависимости и аппроксимирующие прямые для характеристик степени анизотропии бумаги, измеренные спектроскопическим и традиционным методом при испытании на растяжение: 1 – $TSI_{MD/CD}$; 2 – $E_{1MD/CD}$; 3 – $L_{MD/CD}$

Заключение

Показана возможность использования ИК НПВО спектроскопии в качестве неразрушающего метода экспресс-контроля структуры и физико-механических свойств целлюлозно-бумажных материалов.

С применением неразрушающих ультразвуковых, спектроскопических, а также разрушающих механических методов получены новые сравнительные данные о степени анизотропии структуры бумаги, вычисленной через отношение характеристик в машинном и поперечном направлении.

Доказана тесная взаимосвязь коэффициента амплитуды A гармоник, полученных по методу НПВО ИК-спектроскопии, с характеристиками степени анизотропии, измеренными традиционными методами. Установлено, что все методы показывают однонаправленное изменение степени анизотропии, но ее относительная величина зависит от метода и вида характеристики.

Полученные зависимости позволяют прогнозировать степень анизотропии бумаги по упругим и прочностным свойствам по результатам обработки ИК-спектров образцов. Применение метода ИК может быть актуально в случаях, когда размер образца ограничен, и возможно использовать для исследования только неразрушающий метод.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
2. Комаров В.И., Галкина Л.А., Лаптев Л.Н. и др. Технология целлюлозно-бумажных материалов. В 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб, 2005. 423 с.
3. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Применение ИК-спектроскопии для изучения напряженного состояния целлюлозных материалов // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы IV Международной научно-технической конференции (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.). Архангельск, 2017. С. 86–91.
4. Казаков Я.В., Концевая В.И. Механика анизотропных лабораторных образцов целлюлозно-бумажных материалов // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы II Международной научно-технической конференции. Архангельск, 2013. С. 201–207.
5. Маслов С.Ю., Сухов Д.А. Исследование молекулярной упорядоченности целлюлозы методом ИК Фурье-спектроскопии // Лесной журнал. 1989. №1. С. 76–81.
6. Сухов Д.А. Модель строения физической структуры целлюлозы и ее применения при рассмотрении процессов размола // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы I Международной научно-технической конференции. Архангельск, 2011. С. 104–109.
7. Деркачева О.Ю. Определение структуры волокон целлюлозы по инфракрасным спектрам отражения бумаги // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, №6. С. 947–953.
8. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. Минск, 1964. 337 с.
9. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и её производных. Барнаул, 2002. 160 с.
10. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 148–152.
11. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 177–181.
12. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 29–37.
13. Downes G.M., Meder R., Bond H., Ebdon N., Hicks C., Harwood C. Measurement of cellulose content, Kraft pulp yield and basic density in eucalypt woodmeal using multisite and multispecies near Infra-Red spectroscopic calibrations // Southern Forests. 2011. Vol. 73(3-4). Pp. 181–186. <https://doi.org/10.2989/20702620.2011.639489>.
14. Poke F.S., Raymond C.A. Predicting extractives, lignin, and cellulose contents using Near Infrared spectroscopy on solid wood in eucalyptus globulus // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2006. Vol. 26. Pp. 187–199. <https://doi.org/10.1080/02773810600732708>.
15. Skoglund A., Kessler W., Kessler R.W., Brundin A., Mandenius C.-F. On-line spectroscopic measurements of wood chips before a continuous digester // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2004. Vol. 70. Pp. 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2003.11.007>.

16. Слободскова А.А., Латышенков Н.М., Бырылов И.М. ИК-спектроскопия одна из новейших методов физических исследований пищевых продуктов // Качество в производственных и социально-экономических системах: сборник научных статей 10-й Международной научно-технической конференции. Курск, 2022. С. 347–350.
17. Tsuchikawa S., Kobori H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology // Journal of Wood Science. 2015. Vol. 61. Pp. 213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>.
18. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы II Международной научно-технической конференции. Архангельск, 2013. С. 56–63.
19. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972. 456 с.
20. Calvini P., Gorassini A. FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents // Restaurator. 2002. Pp. 48–66. <https://doi.org/10.1515/REST.2002.48>.
21. Polovka M., Polovkova J., Vizarova K., Kirschnerova S., Bielikova L., Vrska M. The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process // Vibrational Spectroscopy. 2006. Vol. 41. Pp. 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.01.010>.
22. Деркачева О.Ю. Анализ ИК-спектров отражения исторических бумаг // Фотография. Изображение. Документ. 2013. №4 (4). С. 23–31.
23. Деркачева О.Ю., Сухов Д.А., Хейфец Д.М. Молекулярная спектроскопия как основа экспертной системы различных типов бумаги // Фотография. Изображение. Документ. 2011. №2 (2). С. 66–71.
24. Shen W., Chen X. Measuring and controlling model of pulp kappa number with spectroscopy during batch sulfite pulping process // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. Pp. 8980–8984. <https://doi.org/10.1021/ie900327a>.
25. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. 337 с.
26. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. Э.Ф. Олейника. М., 1976. 472 с.
27. Kaparaju P., Felby C. Characterization of lignin during oxydative and hydrothermal pretreatment processes of wheat straw and corn stover // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Pp. 3175–3181. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.008>.
28. Le Moigne N., Jardeby K., Navard P. Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment // Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 79 (2). Pp. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.009>.
29. Jiang H., Zhang Y., Wang X.F. Effect of lipases on the surface properties of wheat straw // Industrial Crops and Products. 2009. Vol. 30(2). Pp. 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.05.009>.
30. Klash A., Ncube E., Meincken M. Localization and attempted quantification of various functional groups on pulpwood fibres // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255, no. 12. Pp. 6318–6324. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2009.02.009>.
31. Окулова Е.О., Гурьев А.В., Холмова М.А. Оценка соотношения волокон осины и березы в целлюлозных полуфабрикатах методом ИК-Фурье-спектроскопии // Системы. Методы. Технологии. 2021. №3 (51). С. 122–128. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2021-3-122-128>.
32. Rech D., Potasheva A.N., Kazakov Ya.V. Regulating the Deformation Properties of Paper by Varying the Degree of Its Anisotropy // Известия вузов. Лесной журнал. 2021. №5. С. 174–184. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-5-174-184>.
33. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018661852 (РФ). Программа для корреляционного анализа серий ИК-спектров / Д.Г. Чухчин. – 20.08.2018.
34. Романова А.Н., Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Изучение анизотропии целлюлозосодержащих материалов методом НПВО ИК-спектроскопии // Физикохимия растительных полимеров: материалы VIII международной конференции (01-05 июля 2019 г.). Архангельск, 2019. С. 118–122.
35. Лысаченкова М.М., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Количественная оценка структуры материалов на основе растительных волокон методом ИК НПВО спектроскопии // Физикохимия растительных полимеров: материалы IX международной конференции (30 июня-02 июля 2021 г.). Архангельск, 2021. С. 110–114.
36. Беляев О.С., Казаков Я.В. Использование неразрушающих методов контроля качества крафт-лайнера // Лесной журнал. 2016. №3. С. 157–170. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2016.3.157>.
37. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С. 52–62.
38. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2001610526 (РФ). Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (KOMPLEX) / Я.В. Казаков, В.И. Комаров. – 10.05.2001.

Поступила в редакцию 22 мая 2024 г.

После переработки 11 февраля 2025 г.

Принята к публикации 3 апреля 2025 г.

*Lysachenkova M.M.**, *Kazakov Y.V.*, *Chukhchin D.G.* APPLICATION OF IR ATR SPECTROSCOPY TO ASSESS THE DEGREE OF FIBER ORIENTATION IN THE ANISOTROPIC STRUCTURE OF PAPER

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Severnaya Dvina emb., 17, Arkhangelsk, 163002, Russia, m.lisachenkova@narfu.ru

The possibility of using IR ATR spectroscopy as a non-destructive method for monitoring the structure and physical and mechanical properties of paper has been demonstrated. Using non-destructive ultrasonic, spectroscopic, and destructive mechanical methods, comparative data were obtained on the degree of anisotropy of the paper structure, calculated through the ratio of characteristics in the machine and transverse directions (MD/CD). The experiment used laboratory anisotropic paper samples obtained by a dynamic sheet former; the degree of anisotropy according to $TSI_{MD/CD}$ ranged from 2.4 to 3.9. A close relationship has been proven between the amplitude coefficient A of the harmonics, which describe the dependence of D_{933}/D_{489} , on the angle of rotation of the sample relative to the optical axis of the spectrometer, and the characteristics of the degree of anisotropy measured by traditional methods. It has been established that all methods show a unidirectional change in the degree of anisotropy, but its relative value depends on the method and type of characteristic. The obtained dependences make it possible to predict the degree of paper anisotropy in terms of elastic and strength properties based on the results of processing the IR spectra of the samples. The use of the IR method may be relevant in cases where the sample size is limited, and it is possible to use only a non-destructive method for research.

Keywords: paper, structure, IR-spectrum, anisotropy, properties, fiber orientation

For citing: Lysachenkova M.M., Kazakov Y.V., Chukhchin D.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 371–382. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215222>.

References

1. Komarov V.I. *Deformatsiya i razrusheniye voloknistykh tsellyulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and destruction of fibrous pulp and paper materials]. Arkhangel'sk, 2002, 440 p. (in Russ.).
2. Komarov V.I., Galkina L.A., Laptev L.N. i dr. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnykh materialov. V 3 t. T. 2. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 1. Tekhnologiya proizvodstva i obrabotki bumagi i kartona*. [Technology of pulp and paper materials. In 3 volumes. Vol. 2. Production of paper and cardboard. Part 1. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, 2005, 423 p. (in Russ.).
3. Chukhchin D.G., Mayyer L.V., Kazakov Ya.V., Ladesov A.V. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Arkhangel'sk, 14–16 sentyabrya 2017 g.)*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference (Arkhangelsk, September 14–16, 2017)]. Arkhangel'sk, 2017, pp. 86–91. (in Russ.).
4. Kazakov Ya.V., Kontsevaya V.I. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: materials of the II International scientific and technical conference]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 201–207. (in Russ.).
5. Maslov S.Yu., Sukhov D.A. *Lesnoy zhurnal*, 1989, no. 1, pp. 76–81. (in Russ.).
6. Sukhov D.A. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy I Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: Proceedings of the I International Scientific and Technical Conference]. Arkhangel'sk, 2011, pp. 104–109. (in Russ.).
7. Derkacheva O.Yu. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2014, vol. 81, no. 6, pp. 947–953. (in Russ.).
8. Zhibankov R.G. *Infrakrasnyye spektry tsellyulozy i yeyo proizvodnykh*. [Infrared spectra of cellulose and its derivatives]. Minsk, 1964, 337 p. (in Russ.).
9. Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Katrakov I.B. i dr. *Metody issledovaniya drevesiny i yeyo proizvodnykh*. [Methods of studying wood and its derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
10. Shipina O.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2009, no. 6, pp. 148–152. (in Russ.).
11. Gismatulina Yu.A., Budayeva V.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2014, no. 3, pp. 177–181. (in Russ.).
12. Nugmanov O.K., Grigor'yeva N.P., Lebedev N.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 1, pp. 29–37. (in Russ.).
13. Downes G.M., Meder R., Bond H., Ebdon N., Hicks C., Harwood C. *Southern Forests*, 2011, vol. 73(3-4), pp. 181–186. <https://doi.org/10.2989/20702620.2011.639489>.
14. Poke F.S., Raymond C.A. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2006, vol. 26, pp. 187–199. <https://doi.org/10.1080/02773810600732708>.
15. Skoglund A., Kessler W., Kessler R.W., Brundin A., Mandenius C.-F. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2004, vol. 70, pp. 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2003.11.007>.
16. Slobodskova A.A., Latyshenok N.M., Byrlov I.M. *Kachestvo v proizvodstvennykh i sotsial'no-ekonomicheskikh sistemakh: sbornik nauchnykh statey 10-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Quality in production and socio-economic systems: collection of scientific articles of the 10th International scientific and technical conference]. Kursk, 2022, pp. 347–350. (in Russ.).
17. Tsuchikawa S., Kobori H. *Journal of Wood Science*, 2015, vol. 61, pp. 213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>.

* Corresponding author.

18. Kazakov Ya.V., Chukhchin D.G. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy II Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: materials of the II International scientific and technical conference]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 56–63. (in Russ.).
19. Zhbakov R.G. *Infrakrasnyye spektry i struktura uglevodov*. [Infrared spectra and structure of carbohydrates]. Minsk, 1972, 456 p. (in Russ.).
20. Calvini P., Gorassini A. *Restaurator*, 2002, pp. 48–66. <https://doi.org/10.1515/REST.2002.48>.
21. Polovka M., Polovkova J., Vizarova K., Kirschnerova S., Bielikova L., Vrska M. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, vol. 41, pp. 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.01.010>.
22. Derkacheva O.Yu. *Fotografiya. Izobrazheniye. Dokument*. 2013, no. 4 (4), pp. 23–31. (in Russ.).
23. Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A., Kheyfets D.M. *Fotografiya. Izobrazheniye. Dokument*, 2011, no. 2 (2), pp. 66–71. (in Russ.).
24. Shen W., Chen X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 48, pp. 8980–8984. <https://doi.org/10.1021/ie900327a>.
25. Kharrik N. *Spektroskopiya vnutrennego otrazheniya*. [Internal Reflection Spectroscopy]. Moscow, 1970, 337 p. (in Russ.).
26. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers], ed. E.F. Oleynik. Moscow, 1976, 472 p. (in Russ.).
27. Kaparaju P., Felby C. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, pp. 3175–3181. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.008>.
28. Le Moigne N., Jardeby K., Navard P. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 79 (2), pp. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.009>.
29. Jiang H., Zhang Y., Wang X.F. *Industrial Crops and Products*, 2009, vol. 30(2), pp. 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.05.009>.
30. Klash A., Ncube E., Meincken M. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no. 12, pp. 6318–6324. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.009>.
31. Okulova Ye.O., Gur'yev A.V., Kholmova M.A. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2021, no. 3 (51), pp. 122–128. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2021-3-122-128>. (in Russ.).
32. Rech D., Potasheva A.N., Kazakov Ya.V. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2021, no. 5, pp. 174–184. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-5-174-184>.
33. Certificate of state registration of a computer program 2018661852 (RU). 20.08.2018. (in Russ.).
34. Romanova A.N., Chukhchin D.G., Kazakov Ya.V. *Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov: materialy VIII mezhdunarodnoy konferentsii (01-05 iyulya 2019 g.)*. [Physicochemistry of plant polymers: Proceedings of the VIII international conference (July 1-5, 2019)]. Arkhangel'sk, 2019, pp. 118–122. (in Russ.).
35. Lysachenkova M.M., Kazakov Ya.V., Chukhchin D.G. *Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov: materialy IX mezhdunarodnoy konferentsii (30 iyunya-02 iyulya 2021 g.)*. [Physicochemistry of plant polymers: Proceedings of the IX international conference (June 30 - July 2, 2021)]. Arkhangel'sk, 2021, pp. 110–114. (in Russ.).
36. Belyayev O.S., Kazakov Ya.V. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 3, pp. 157–170. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2016.3.157>. (in Russ.).
37. Komarov V.I., Kazakov Ya.V. *Lesnoy vestnik MGUL*, 2000, no. 3 (12), pp. 52–62. (in Russ.).
38. Certificate of official registration of a computer program 2001610526 (RU). 10.05.2001. (in Russ.).

Received May 22, 2024

Revised February 11, 2025

Accepted April 3, 2025

Сведения об авторах

Лысаченкова Мария Михайловна – аспирант,
m.lisachenkova@narfu.ru

Казakov Яков Владимирович – профессор кафедры
целлюлозно-бумажных и лесохимических производств,
j.kazakov@narfu.ru

Чухчин Дмитрий Германович – профессор кафедры
биологии, экологии и биотехнологии, dimatsch@mail.ru

Information about authors

Lysachenkova Maria Mikhailovna – postgraduate student,
m.lisachenkova@narfu.ru

Kazakov Yakov Vladimirovich – professor of the department
of pulp and paper and forest chemical production,
j.kazakov@narfu.ru

Chukhchin Dmitry Germanovich – professor of the
department of biology, ecology and biotechnology,
dimatsch@mail.ru